

Erteilt auf Grund des Ersten Überleitungsgesetzes vom 8. Juli 1949
(WIGBL S. 175)

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



AUSGEGEBEN AM
12. MARZ 1953

DEUTSCHES PATENTAMT

PATENTSCHRIFT

№ 870 248

KLASSE 12 0 GRUPPE 5 02

R 3549 IV d / 120

Dr. August Hagemann, Duisburg-Meiderich und
Dr. Walter Rottig, Oberhausen-Sterkrade
sind als Erfinder genannt worden

Ruhrchemie Aktiengesellschaft, Oberhausen-Holten

Verfahren zur Gewinnung aliphatischer Alkohole

Patentiert im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland vom 10. September 1950 an

Patentanmeldung bekanntgemacht am 10. Juli 1952

Patenterteilung bekanntgemacht am 29. Januar 1953

Aus, olefinhaltigen Kohlenoxydhydrierungsprodukten lassen sich mit Hilfe der sogenannten Oxo-synthese, d. h. durch katalytische Anlagerung von Wassergas, und nachfolgende Hydrierung aliphatische

5 Alkohole gewinnen. Zur Erreichung wirtschaftlicher Ausbeuten muß die Kohlenoxydhydrierung hierbei derart geleitet werden, daß sie Syntheseprodukte mit möglichst hohem Gehalt an olefinischen Kohlenwasserstoffen liefert.

10 Mit geradem Gasdurchgang ergeben die bisher bekannten Kohlenoxydhydrierungsverfahren jedoch nur unbefriedigende Olefinausbeuten. Durch Kreislauf-führung der Synthesegase, Anwendung spezieller Katalysatoren und Verarbeitung kohlenoxydreicher

15 Gase hat man bereits hohe Olefinausbeuten zu erreichen versucht. Derartige Maßnahmen hatten jedoch keinen befriedigenden Erfolg. Ferner arbeiten diese Verfahren noch unter Synthesebedingungen, die nach dem heutigen Stand der Technik als überholt und

20 unwirtschaftlich angesehen werden, beispielsweise mit

Gasbelastungen von stündlich 100 Raumteilen Eintrittsgas je Raumteil Katalysator und mit Katalysatorrohr-längen von maximal 3 bis 4,5 m.

Eine neue Methode zur Gewinnung stark olefinhaltiger Kohlenoxydhydrierungsprodukte, die sogenannte Hochlastsynthese, verwendet unter über-atmosphärischen Drucken, vorzugsweise bei 20 bis 30 kg/qcm, Eisenkatalysatoren mit einer stündlichen Belastung von mindestens 500 bis 1000 Raumteilen

25 Synthesegas je Raumteil Katalysator. Hierbei kommen Syntheseöfen zur Anwendung, die eine Länge von 10 bis 12 m besitzen. Auf diese Weise ergibt sich einer-seits eine wesentlich gesteigerte Ofenleistung gegenüber den bisher üblichen Aggregaten, mit einer Tagesleistung von beispielsweise 50 t gegenüber von 2,5 t Synthese-

30 produkten bei den bisher benutzten Syntheseöfen. Hiermit ist eine erhebliche Verbilligung der Anlagekosten verbunden. Andererseits ist die Methanbildung bei der Hochlastsynthese trotz erhöhter Arbeits-

35 temperatur nicht größer, sondern etwas geringer als

40

bei einer Synthese mit normaler Belastung. Auch der $(\text{CO} + \text{H}_2)$ -Umsatz erreicht mindestens die bisher übliche Höhe.

- Wesentlich ist, daß die neue Hochlastsynthese neben größeren Mengen an oberhalb von 320° siedenden Produkten, die annähernd 30 bis 50 % des gesamten flüssigen Produktes erreichen, in sämtlichen Fraktionen eine erhebliche Steigerung des Olefinegehaltes erreicht. Die im Benzinsiedebereich liegenden Syntheseprodukte enthalten beispielsweise 70 bis 80 % Olefine, in der Dieselloßsiedelage sind annähernd 60 % Olefine und in der zwischen 320 bis 460° siedenden Fraktion sind durchschnittlich noch annähernd 30 % Olefine vorhanden.
- Auch die sogenannte Fluidizedsynthese, die mit schwebend wirbelnden Eisenkatalysatoren arbeitet, liefert hohe Ausbeuten an olefinischen Kohlenwasserstoffen. Bei diesem Verfahren muß die Synthesetemperatur indessen so hoch gehalten werden, daß möglichst wenig oberhalb von 320° siedende Kohlenwasserstoffe entstehen. Derartige Syntheseprodukte würden nämlich eine Verklebung der Katalysatorkörner verursachen und die Anwendung einer freischwebenden Katalysatorschicht empfindlich stören. Bei der Fluidizedsynthese enthalten die normal flüssigen Syntheseprodukte nur annähernd 1 bis 3 % oberhalb von 320° siedende Produkte, gegenüber von 30 bis 50 % Produkten dieser Siedelage bei der erwähnten Hochlastsynthese.
- Es wurde gefunden, daß sich Syntheseprodukte der sogenannten Hochlastsynthese, deren Betriebsbedingungen oben erwähnt wurden, mit Hilfe der Oxosynthese besonders vorteilhaft auf wertvolle synthetische Alkoholgemische verarbeiten lassen. Niedrigsiedende Olefine der Molekülgröße $\text{C}_3 - \text{C}_6$ sind in den Hochlastsyntheseprodukten nur in verhältnismäßig geringer Menge vorhanden. Das Maximum der Olefinbildung liegt im allgemeinen bei einer Molekülgröße von ungefähr C_6 . Die nachgeschaltete Oxosynthese liefert infolgedessen hohe Ausbeuten an $\text{C}_6 - \text{C}_7$ -Alkoholen, die technisch für zahlreiche Verwendungszwecke besonders wertvoll sind.
- Mit steigender C-Zahl ergibt sich, wie bei jeder Kohlenoxydhydrierung, eine allmähliche Abnahme des betreffenden C-Zahl-Anteiles, bezogen auf das gesamte Flüssigprodukt. Trotzdem sind die durch Wassergasanlagerung an die vorhandenen Olefine gewinnbaren Alkoholmengen noch so beträchtlich, daß beispielsweise in der Dieselloßfraktion, die annähernd 18 % der flüssigen Produkte umfaßt, aus dem etwa 60 % umfassenden Olefinanteile dieser Fraktion annähernd 12 % in Form von Alkoholen, bezogen auf das Flüssigprodukt, hergestellt werden können. Selbst aus der zwischen 320 bis 460° siedenden Fraktion, die durchschnittlich etwa 30 % Olefine enthält, lassen sich mit guten Ausbeuten beispielsweise die wirtschaftlich leicht verwertbaren $\text{C}_{12} - \text{C}_{22}$ -Alkohole gewinnen. Die diesen Alkoholen entsprechenden Olefine siedend zwischen 320 bis 380° und sind in der entsprechenden Fraktion der Hochlastsynthese noch zu annähernd 50 % vorhanden.

Die erfindungsgemäße Kombination zwischen Hochlastsynthese mit einer nachgeschalteten Oxosyn-

these (Formylierung) bietet wegen ihrer betrieblichen Beweglichkeit große und grundsätzliche Vorteile. Je nach dem auftretenden Marktbedarf können die am meisten interessierenden Alkohole aus den entsprechenden Olefinen hergestellt werden, indem man die in Frage kommenden Fraktionen aus den Hochlastsyntheseprodukten herauschneidet. Die übrigen Fraktionen können dann je nach Bedarf für andere Zwecke verwendet oder nach anderen Verfahren, z. B. durch Spaltung, Aromatisierung, Isomerisierung oder Polymerisation weiterverarbeitet werden. Auf diese Weise bietet die erfindungsgemäße Kombination stets eine gute Verwendbarkeit aller Syntheseprodukte auch dann, wenn nur ganz spezielle Alkoholfractionen zu gewinnen sind.

Ein weiterer Vorteil dieser Verfahrensweise besteht darin, daß man stets größere Mengen von oberhalb 320° siedenden Kohlenwasserstoffen zur Verfügung hat. Hieraus lassen sich einschließlich der Alkoholdirektsynthese einerseits wertvolle hochsiedende Alkohole, deren Molekülgröße über C_{12} liegt, in bisher nicht erreichten Ausbeuten herstellen. Andererseits ist das Restparaffin, besonders nach einer milden Hydrierung, als wertvoller Rohstoff für zahlreiche Industriezweige wirtschaftlich sehr günstig absetzbar.

Beispiel

Zur Kohlenoxydhydrierung wurde ein Katalysator verwendet, der auf 100 Gewichtsteile Eisen 0,5 Gewichtsteile Kupfer, 5,3 Gewichtsteile Kaliwasserglas und 27 Gewichtsteile Kieselgur enthielt. Dieser Eisenkatalysator war in bekannter Weise durch Fällung mit Soda bei $\text{pH} = 7$ aus Nitratlösungen der Metalle hergestellt worden. Die gefällte Katalysatormasse wurde nach sorgfältiger Auswaschung mit Wasserglas bis zu dem angegebenen Kaligehalt imprägniert. Die Katalysatorreduktion erfolgte bei annähernd 280° durch Wasserstoff mit einer linearen Gasgeschwindigkeit von annähernd 1,5 m/sec. Die Reduktionsdauer belief sich auf etwa 60 Minuten, wobei ein Reduktionswert von 30 % metallischem Eisen, berechnet vom Katalysatoreisengehalt, erreicht wurde.

Bei der Kohlenoxydhydrierung wurde ein Gasdruck von 30 kg/qcm und eine Synthesetemperatur von 245° eingehalten. Die Gasbelastung belief sich auf stündlich 750 Raumteile Frischgas je Raumteil Katalysator. Außerdem wurde ein Kreislaufverhältnis von ein Raumteil Frischgas je drei Raumteile Rücklaufgas verwendet. Das Frischgas enthielt 40 Volumprozent CO und 51 Volumprozent H_2 . Der $(\text{CO} + \text{H}_2)$ -Umsatz belief sich auf 60 bis 62 % der Methanbildung lag bei annähernd 3 bis 4 % des $(\text{CO} + \text{H}_2)$ -Umsatzes.

Von den flüssigen Syntheseprodukten besaßen 47 % einen oberhalb von 320° liegenden Siedepunkt. Die bis 200° siedenden Produkte enthielten 75 % Olefine. Die zwischen 200 bis 320° übergehende Fraktion enthielt 60 % Olefine und die zwischen 320 bis 360° siedende Fraktion noch annähernd 50 % Olefine.

Die gasförmigen Kohlenwasserstoffe der Molekülgröße $\text{C}_3 - \text{C}_4$ umfaßten 8 % der gesamten Kohlenoxydhydrierungsprodukte und bestanden zu annähernd 70 % aus Olefinen. Außerdem enthielt die Benzinfraktion mit einer Siedelage von bis 200° noch etwa

870 248

3

5 % und die Dieselölfraktion mit einer Siedelage von 200 bis 320° noch etwa 8 % Primäralkohole. Aus den wässrigen Syntheseprodukten konnten geringe Mengen von $C_1 - C_3$ -Alkoholen isoliert werden.

- 5 Die Gesamtfraction der Molekülgröße $C_3 - C_{18}$ (Siedepunkt bis 320°) wurde in bekannter Weise bei 100 bis 200 kg/qcm mit Wassergas katalytisch umgesetzt. Als Katalysator dienten im Wasser aufgelöste Kobaltsalze. An ihrer Stelle konnten auch reduzierte Kobaltverbindungen benutzt werden.

Die im eingesetzten Kohlenwasserstoffgemisch vorhandenen Olefine wurden zu über 95 % in Alkohol übergeführt, wobei die erforderliche Hydrierstufe, die den primär gebildeten Aldehyd in den entsprechenden Alkohol umwandelt, mit dem gleichen Katalysator durchgeführt wurde, der bei der Wassergasanlagerung benutzt wurde.

- 15 Die Aufteilung des gesamten Primärproduktes gestaltet sich nach der Formylierung und Hydrierung der $C_3 - C_{18}$ -Fraktion folgendermaßen:

Primäralkohole $C_1 - C_3$	1,3 %
Alkohole aus der Wassergasanlagerung $C_3 - C_{18}$ einschließlich Primäralkohole	45,7 %
25 gesamt Alkoholgehalt	47,0 %
gesättigte Kohlenwasserstoffe der C_3 -Fraktion	2,6 %
30 gesättigte Kohlenwasserstoffe der $C_3 - C_4$ -Fraktion	2,0 %
gesättigte Kohlenwasserstoffe der $C_5 - C_{18}$ -Fraktion	14,2 %
Gesättigte Kohlenwasserstoffe insgesamt	18,8 %
35 vorher abgetrennte, oberhalb von 320° siedende Primärfraction	34,2 %

Wenn die zwischen 320 bis 400° siedenden Fraktionen mit in die Oxosynthese hineingenommen werden, dann erhöht sich die gesamte Alkoholausbeute auf ungefähr 54 %, wovon nach Formylierung und Hydrierung der $C_3 - C_4$ -Fraktion etwa 7 bis 8 %, bezogen auf die gesamten Primärprodukte, auf die wertvollen $C_{18} - C_{28}$ -Alkohole entfallen. Die Ausbeute an oberhalb von 320° siedenden Kohlenwasserstoffen verringert sich in diesem Fall auf ungefähr 27 %.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Gewinnung aliphatischer Alkohole mit einer im Vergleich zur Alkoholdirektsynthese erheblich vergrößerten Ausbeute an Alkoholen mit mehr als 4 C-Atomen im Molekül durch katalytische Wassergasanlagerung an olefinische Kohlenwasserstoffgemische und Hydrierung der Anlagerungsprodukte, dadurch gekennzeichnet, daß als olefinisches Ausgangsmaterial Kohlenoxydhydrierungsprodukte verwendet werden, die aus Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltenden Gasen mit fest angeordneten Eisenkatalysatoren bei Gasdrücken von 10 bis 100 kg/qcm, vorzugsweise von 20 bis 30 kg/qcm, und hoher Gasbelastung von stündlich mindestens 500 bis 1000 Raumteilen Gas je Raumteil Katalysator gewonnen wurden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß aus den mit hoher Belastung gewonnenen Kohlenoxydhydrierungsprodukten nur bestimmte Fraktionen zur Wassergasanlagerung benutzt und die übrigen Fraktionen nach anderen Verfahren, z. B. durch Spaltung, Aromatisierung od. dgl., weiterverarbeitet werden.

TRANSLATION OF PARTS OF DE 870 248 (D14)

The essential point is that the new high-load synthesis obtains not only larger quantities of products boiling above 320°, which reach approx. 30 to 50% of the total liquid product, but also a considerable increase of olefin content in all fractions. The synthesis products within the gasoline boiling range contain for example 70 to 80% olefins, in the diesel boiling range there is approx. 60% olefins and in the fraction boiling between 320 to 460° there is still an average of approx. 30% olefins.

So-called fluidized synthesis, which works with floating fluidized iron catalysts, also delivers high yields of olefinic hydrocarbons. In this method, however, the synthesis temperature must be kept so high that a minimum of hydrocarbons boiling above 320° arises. Such synthesis products would cause agglutination of the catalyst grains and considerably disturb the application of a freely floating catalyst layer. In fluidized synthesis, the normally liquid synthesis products contain only approx. 1 to 3% products boiling above 320°, compared to 30 to 50% products of this boiling range in the abovementioned high-load synthesis...

Example

For carbon monoxide hydrogenation the catalyst used contained 0.5 parts by weight of copper, 5.3 parts by weight of potash water glass and 27 parts by weight of siliceous earth for 100 parts by weight of iron. This iron catalyst had been produced in known fashion by precipitation with soda at pH = 7 from nitrate solutions of the metals. Precipitated catalyst composition was impregnated after careful washing with water glass up to the stated potash content. Catalyst reduction was done at approx. 280° by hydrogen at a linear gas speed of approx. 1.5 m/sec. Reduction time was about 60 minutes, a reduction value of 30% metallic iron being reached, calculated by catalyst iron content...

Of the liquid synthesis products, 47% had a boiling point above 320°. Products boiling up to 200° contained 75% olefins. The fraction going over between 200 to 320° contained 60% olefins and the fraction boiling between 320 to 360° approx. 50% olefins.

Gaseous hydrocarbons with molecular size $C_3 - C_4$ comprised 8% of the total carbon monoxide hydrogenation products and consisted of approx. 70% olefins. Furthermore, the gasoline fraction with a boiling range of up to 200° contained about 5% primary alcohols and the diesel fraction with a boiling range of 200 to 320° about 8%. Small quantities of $C_1 - C_3$ alcohols could be isolated from the aqueous synthesis products.

The total fraction with molecular size $C_3 - C_{18}$ (boiling point up to 320°) was reacted catalytically in known fashion with water gas at 100 to 200 kg/cm^2 . The catalyst used was cobalt salts dissolved in water. Instead, reduced cobalt compounds could also be used.

The division of the total primary product works out as follows after formylation and hydrogenation of the $C_3 - C_{18}$ fraction:

Primary alcohols $C_1 - C_3$	1.3%
Alcohols from water gas addition $C_3 - C_{18}$ including primary alcohols	45.7%
Total alcohol content	47.0%
Saturated hydrocarbons of C_2 fraction	2.6%
Saturated hydrocarbons of $C_3 - C_4$ fraction	2.0%
Saturated hydrocarbons of $C_5 - C_{18}$ fraction	14.2%
Total saturated hydrocarbons	18.8%
Previously separated primary fraction boiling above 320°	34.2%

When fractions boiling between 320 to 400° are also included in oxo synthesis, the total alcohol yield increases to approx. 54%, of which about 7 to 8%, based on total primary products, is valuable $C_{18} - C_{25}$ alcohols after formylation and hydrogenation of the $C_3 - C_5$ fraction. The yield of hydrocarbons boiling above 320° decreases in this case to approx. 27%.

Claim 1: A method for obtaining aliphatic alcohols with a considerably increased yield of alcohols with more than 4 C atoms in the molecule compared to direct alcohol synthesis, by catalytic water gas addition to olefinic hydrocarbon mixtures and hydrogenation of the addition products, characterized in that the olefinic starting material used is carbon monoxide hydrogenation products obtained from carbon monoxide and hydrogen containing gases with fixed iron catalysts at gas pressures of 10 to 100 kg/cm^2 , preferably 20 to 30 kg/cm^2 , and a high gas load of at least 500 to 1000 parts by volume of gas per part by volume of catalyst per hour.